Abstract (Basic): JP 2001139345 A

NOVELTY - The lead-free low melting point glass comprises (in mol%) silica, boron trioxide, zinc oxide, bismuth oxide, lithium oxide, sodium oxide, potassium oxide, magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, aluminum oxide, zirconium oxide, tin oxide and cerium oxide which satisfy specific relationship.

DETAILED DESCRIPTION - The lead-free low melting point glass comprises (in mol%) silica (SiO2) (2-20), boron trioxide (B2O3) (15-35), zinc oxide (ZnO) (20-50), bismuth oxide (Bi2O3) (1-18), lithium oxide (Li2O) (0-15), sodium oxide (Na2O) (0-15), potassium oxide (K2O) (0-15), magnesium oxide (MgO) (0-20), calcium oxide (CaO) (0-20), strontium oxide (SrO) (0-20), barium oxide (BaO) (0-20), aluminum oxide (A12O3) (0-8), zirconium oxide (ZrO2) (0-8), tin oxide (SnO2) (0-8) and cerium oxide (CeO2) (0-8). The low melting glass satisfies the relationship of Li2O+Na2O+K2O=2-15 mol%, MgO+CaO+SrO+BaO=O-22 mol% and A12O3+ZrO2+SnO2+CeO2=O-8 mol%. An INDEPENDENT CLAIM is also included for a glass frit using lead-free low melting glass.

USE - For sealing in plasma display panel, fluorescent display tube, cover and partition formation.

ADVANTAGE - The glass is free of lead and color tone. A glass frit without is obtained effectively.

pp; 7 DwgNo 0/0

Title Terms: LEAD; FREE; GLASS; COMPRISE; PRESET; AMOUNT; SILICON; BORON; ZINC; BISMUTH; SODIUM; POTASSIUM; CALCIUM; MAGNESIUM; STRONTIUM; BARIUM;

ZIRCONIUM; TIN; CERIUM; SATISFY; SPECIFIC; RELATED

Derwent Class: V05

International Patent Class (Main): C03C-008/04

File Segment: EPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-139345 (P2001-139345A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

C03C 8/04

C03C 8/04

4G062

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)

特顧平11~319998	(71) 出願人	000000044
		旭硝子株式会社
平成11年11月10日(1999.11.10)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
	(72)発明者	堂谷 康子
		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
	į	旭硝子株式会社内
	(72)発明者	白井 寛
		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
	j	旭硝子株式会社内
	(72)発明者	山中 一彦
		神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
		旭硝子株式会社内
		Amende & Line,down book &
		最終頁に続く
		平成11年11月10日 (1999. 11. 10) (72) 発明者 (72) 発明者

(54) 【発明の名称】 無鉛低融点ガラスおよびガラスフリット

(57)【要約】

【課題】プラズマディスプレイパネル、蛍光表示管等の 封着、被覆等に使用でき、その焼成物が無色または低着 色である無鉛低融点ガラスを得る。

【解決手段】モル%表示で、SiO,: 2~20、B,O,: 15~35、ZnO: 20~50、Bi,O,: 1~18、Li,O+Na,O+K,O: 2~15、MgO+CaO+SrO+BaO: 0~22、Al,O,+ZrO,+SnO,+CeO,: 0~8、からなる無鉛低融点ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記酸化物基準のモル%表示で、

1

SiO,	2~20.
B,O,	15~35.
ZnO	20~50.
Bi, O,	1~18.
Li,O	0~15.
Na ₂ O	0~15.
K,O	0~15.
MgO	0~20,
CaO	0~20.
SrO	0~20.
ВаО	0~20.
A120,	0~8、
ZrOz	0~8、
SnO2	0~8、
C e O₂	0~8.

から実質的になり、 $Li_2O+Na_2O+K_2Oが2\sim1$ 5 モル%であり、かつ、 $MgO+CaO+SrO+BaOが0\sim22$ モル%であり、かつ、 $Al_2O_2+ZrO_2+SnO_2+CeO_2$ が0~8 モル%である無鉛低融点ガラス。

【請求項2】低膨張セラミックスフィラーおよび耐熱顔料の少なくともいずれか一方と、請求項1に記載の無鉛低融点ガラスの粉末を含有するガラスフリット。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)、蛍光表示管(VFD)等における封着、被覆、隔壁形成に好適な無鉛低融点ガラスおよ 30 びガラスフリットに関する。

[0002]

【従来の技術】PDP、VFDの封着用、被覆用、または隔壁形成用のガラスフリットに用いられるガラス粉末のガラスとして、軟化点が560℃以下であり、焼成時に結晶化しにくく、焼成後のガラスが無色または低着色であり、また、鉛およびカドミウムのいずれも含まない低融点ガラスが求められている。このような無鉛低融点ガラスとして、シリカホウ酸亜鉛系ガラスやホウ酸亜鉛ビスマス系ガラスが考えられる。

【0003】たとえば、特開平2-102147号公報に開示されているシリカホウ酸亜鉛系ガラスのアルカリ金属酸化物含有量を増加させて軟化点を低下させることが考えられるが、この場合、膨張係数が大きくなりすぎる、焼成時に結晶化しやすくなる、等の問題が起るおそれがある。また、特開平7-291656号公報に開示されているホウ酸亜鉛ビスマス系ガラスのBi,O,含有量を増加させて軟化点を低下させることも考えられるが、この場合、濃い着色が起るおそれがある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の課題 を解決する無鉛低融点ガラスおよびガラスフリットの提供を目的とする。

2

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記酸化物基準のモル%表示で、SiО;:2~20、B,O,:15~35、ZnO:20~50、Bi,O,:1~18、Li,O:0~15、Na,O:0~15、K,O:0~15、MgO:0~20、CaO:0~20、SrO:0~20、BaO:0~20、Al,O,:0~8、ZrO,:0~8、SnO,:0~8、CeO,:0~8、から実質的になり、Li,O+Na,O+K,Oが2~15モル%であり、かつ、MgO+CaO+SrO+BaOが0~22モル%であり、かつ、Al,O,+ZrO,+SnO,+CeO,が0~8モル%である無鉛低融点ガラス、および、低膨張セラミックスフィラーおよび耐熱顔料の少なくともいずれか一方と、前記無鉛低融点ガラスの粉末を含有するガラスフリットを提供する。

[0006]

20

【発明の実施の形態】本発明の無鉛低融点ガラス(以下単に本発明のガラスという。)を、封着、被覆、または隔壁形成に用いるときは、粉末化して使用される。この粉末化されたガラスは通常、必要に応じて低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料、等と混合され、次にビヒクルと混練してベースト化される。このガラスベーストは下地のガラスの所定部位に塗布され、焼成される。ここでいう下地のガラスは、ガラスの上に透明電導膜等が被覆されているものも含む。

【0007】本発明のガラスの軟化点(T.)は560 ○ で以下であるととが好ましい。560で超では、PD P、VFD等の封着、被覆、または隔壁形成に用いると とが困難になるおそれがある。より好ましくは550℃ 以下である。

【0008】本発明のガラスの結晶化温度(T,)はT,よりも50°C以上高いことが好ましい。ここで、T,は示差熱分析(DTA)によって得られる結晶化ビーク温度であり、結晶化ビークが認められない場合は、T,=∞とする。T,とT,の差(T,-T,)が50°C未満では焼成時に結晶化しやすくなるおそれがある。(T,
40 T,)は60°C以上であることがより好ましく、80°C

1.) は60で以上であることがより好ましく、80で 以上であることが特に好ましい。前記結晶化ビークが認 められず、(T.-T.)が∞となることが最も好ましい。

【0009】本発明のガラスの50~350℃における 平均線膨張係数は120×10-'/℃以下であることが 好ましい。120×10-'/℃超では、後述の本発明の ガラスフリットの焼成物の前記平均線膨張係数が大きく なりすぎるおそれがある。より好ましくは110×10 -'/℃以下、特に好ましくは100×10-'/℃以下で 50 ある。以下、50~350℃における平均線膨張係数を

【0010】次に、本発明のガラスの組成について、モ ル%を単に%と記して以下に説明する。SiOzはネッ

3

トワークフォーマであり必須である。2%未満ではガラ ス化が困難になる。好ましくは3%以上、より好ましく は4%以上、さらに好ましくは5%以上、特に好ましく は10%以上である。20%超では軟化点が高くなりす ぎる。好ましくは19%以下、より好ましくは14%以 下である。

【0011】B,O,はガラスを安定化し、また流動性を 10 増加させる成分であり、必須である。15%未満ではガ ラス化が困難になる。好ましくは18%以上、より好ま しくは21%以上である。35%超では化学的耐久性が 低下する。好ましくは30%以下、より好ましくは25 %以下である。

【0012】ZnOは軟化点を下げ、また失透を抑制す る成分であり、必須である。20%未満では軟化点が高 くなりすぎ、また失透しやすくなる。好ましくは30% 以上、より好ましくは32%以上、特に好ましくは35 ましくは48%以下、より好ましくは45%以下であ る。

【0013】Bi,O,は軟化点を下げ流動性を増加させ る成分であり、必須である。1%未満では軟化点が高く なりすぎる。好ましくは2%以上、より好ましくは3% 以上である。18%超では化学的耐久性が低下する、ま たは濃い着色が起る。好ましくは16%以下、より好ま しくは15%以下、特に好ましくは14%以下である。 [0014] Li,O、Na,OおよびK,Oはいずれも 軟化点を下げ流動性を増加させる成分であり、これら3 30 である。 成分のうちの1種以上を含有しなければならない。Li ,O、Na,OおよびK,Oの含有量はそれぞれ15%以 下でなければならない。15%超では膨張係数が大きく なりすぎる、または化学的耐久性が低下する。好ましく は10%以下である。

【0015】Li,O、Na,OおよびK,Oの含有量の 合計(R,O計)は2~15%の範囲になければならな い。2%未満では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは 4%以上である。Bi,O,の含有量が6%以下の場合に は、R,O計が4%以上であることが特に望まれる。R, O計が15%超では膨張係数が大きくなりすぎる、また は化学的耐久性が低下する。好ましくは10%以下であ

【0016】MgO、CaO、SrOおよびBaOはい ずれも必須ではないが、失透を抑制するために、または 焼成時の結晶化を抑制するために、それぞれ20%まで 含有してもよい。20%超ではガラス化が困難になるお それがある、または軟化点が高くなりすぎるおそれがあ る。より好ましくは15%以下、特に好ましくは12% 以下である。

[0017] MgO, CaO, SrO, BaOのうちの 1種以上を含有する場合、その含有量の合計は22%以 下でなければならない。22%超ではガラス化が困難に なるおそれがある、または軟化点が高くなりすぎるおそ れがある。より好ましくは20%以下、さらに好ましく は15%以下、特に好ましくは14%以下である。

[0018] Al₂O₃, ZrO₂, SnO₂ & & UCeO はいずれも必須ではないが、膨張係数を低下させる効 果、または、化学的耐久性を高くする効果を有し、それ ぞれ8%まで含有してもよい。8%超では軟化点が高く なりすぎるおそれがある。より好ましくは6%以下、特 に好ましくは5%以下である。

[0019] Al,O, ZrO, SnO, CeO,O うちの1種以上を含有する場合、その含有量の合計は8 %以下でなければならない。8%超では軟化点が高くな りすぎるおそれがある。より好ましくは7%以下、特に 好ましくは6%以下である。SnO,およびCeO,は、 上記効果の他にBi,O,含有に伴なう着色を低減させる 効果を有する。Bi,O,の含有量が6%以上である場 %以上である。50%超ではガラス化が困難になる。好 20 合、SnO,およびCeO,の少なくともいずれか一方を 含有するととが好ましい。

> 【0020】SnO,およびCeO,のうちの1種以上を 含有する場合、その含有量の合計は0.1%以上である ことが好ましい。0. 1%未満では上記効果が小さくな りすぎるおそれがある。より好ましくは0.3%以上、 特に好ましくは0.5%以上である。SnOぇおよびC eO,のいずれも含有しない場合、Bi,O,の含有量は 6%未満であることが好ましい。より好ましくは5%以 下、特に好ましくは4%以下、最も好ましくは3%以下

> 【0021】本発明のガラスは実質的に上記成分からな るが、これ以外の成分を合計で5モル%まで含有しても よい。このような成分として、La,O,等の希土類酸化 物、P,O,、TiO,、MnO、Fe,O,、CoO、N iO, CuO, GeO, Y,O, MoO, Rh,O, Ag,O、In,O,、TeO,、WO,、ReO,、が例示 される。なお、PbO、CdO、V,O,についてはいず れも実質的に含有せず、不純物レベル以下である。

【0022】本発明のガラスフリットは本発明のガラス の粉末を含有し、との他に、低膨張セラミックスフィラ ー、耐熱顔料のうちの少なくとも一方を含有する。こと でいう低膨張セラミックスフィラーは、膨張係数が70 ×10⁻'/*C以下であるセラミックスフィラーであり、 アルミナ、ムライト、ジルコン、コーディエライト、チ タン酸アルミニウム、β-スポデュメン、α-石英、β -石英固溶体およびβ-ユークリプタイトから選ばれる ・1種以上の粉末であることが、取り扱いやすさまたは入 手しやすさの点から好ましい。また、耐熱顔料として、 たとえばチタニア等の白色顔料、Fe-Mn複酸化物

50 系、Fe-Co-Cr-複酸化物系、Fe-Mn-Al複

酸化物系等の黒色顔料が挙げられる。

【0023】本発明のガラスフリットを焼成して得られ る焼成物の膨張係数は60×10-'~90×10-'/℃ の範囲にあることが好ましい。膨張係数がこの範囲外で は焼成物と下地のガラスとの膨張マッチングが困難にな るおそれがある。

【0024】次に本発明のガラスフリットの組成につい て説明する。本発明のガラスの粉末は必須である。その 含有量は50~99.9体積%であることが好ましい。 50体積%未満ではガラスフリットの焼成時の流動性が 10 ~ 12 は実施例、例 13 ~ 14 は比較例である。 小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは55体 積%以上、特に好ましくは60体積%以上である。ま た、その含有量が99.9体積%超では、低膨張セラミ ックスフィラーまたは耐熱顔料の含有量が小さくなりす ぎる。より好ましくは99体積%以下、特に好ましくは 98体積%以下である。

【0025】低膨張セラミックスフィラーは、膨張係数 を小さくするために50体積%まで含有してもよい。5 0体積%超では焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそ くは40体積%以下である。また、低膨張セラミックス フィラーを含有する場合はその含有量は1体積%以上で あることがより好ましく、2体積%以上であることが特 に好ましい。耐熱顔料は、必要に応じて40体積%まで 含有してもよい。40体積%超では焼成時の流動性が小 さくなりすぎるおそれがある。

【0026】低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料の うちの少なくとも一方を含有しなければならないが、両 者の含有量の合計は0.1~50体積%であることが好 ましい。より好ましくは1~45体積%、特に好ましく 30 は2~40体積%である。

【0027】本発明のガラスフリットは、通常はビヒク ルと混合してガラスペーストとされる。ビヒクルとの混 合は、乳鉢、三本ロール、等を用いて行われる。このガ ラスペーストをスクリーン印刷等の方法により下地のガ ラス、たとえばガラス基板またはガラス基板上に形成さ れた薄膜の所定部位に塗布し、620℃以下、たとえば 570℃で焼成し、封着、被覆、隔壁形成、等を行う。 前記ピヒクルとしては、エチルセルロース、ニトロセル ロース、等の樹脂を、αーテルピネオール、ブチルカル 40 ビトールアセテート、酢酸イソペンチル、等の溶剤に溶 解したものが通常用いられる。

[0028]

【実施例】表のSiO,~CeO,の欄にモル%表示で示 した組成となるように原料を調合、混合して白金るつぼ に入れ、1300℃に加熱し30分間溶融した。次いで 溶融ガラスをステンレス製ローラに流し込んでフレーク 化した。得られたフレーク状のガラスをアルミナ製ボー ルミルで105分間粉砕してガラス粉末とした。

6

【0029】得られたガラス粉末について、ガラス転移 点T。(単位: °C)、軟化点T、(単位: °C)、結晶化ビ 一ク温度T。(単位: °C)、膨張係数α(単位: 10-7 /°C)、溶出量Q。(%)、フローボタン径D(単位: mm)、フローボタン外観、フローボタン着色性を測定 ・評価した。その方法を以下に、結果を表に示す。例1

【0030】ガラス転移点、軟化点、結晶化ピーク温 度: 平均粒径が10~20 μmのガラス粉末を試料とし て示差熱分析により昇温速度10℃/分で室温から80 O℃までの範囲で測定した。なお、アルミナ粉末を標準 物質とした。結晶化ピークが認められないものの結晶化 ピーク温度は∞とした。

【0031】膨張係数:前記溶融ガラスをステンレス製 板の上に流し出し、ガラス転移点近傍で徐冷した。徐冷 したガラスを直径2mm、長さ20mmの棒状に加工し れがある。より好ましくは45体積%以下、特に好まし 20 たものを試料とし、石英ガラスを標準試料として、示差 熱膨張計により50~350°Cの範囲における平均線膨 張係数を測定した。

> 【0032】溶出量:膨張係数測定用試料と同じ試料を 80℃の水に24時間浸漬し、浸漬前後の試料重量から 重量減少率を算出し、これを%表示とした。この溶出量 は化学的耐久性の指標であり、0.1%以下であること が好ましく、0.02%以下であることがより好まし く、0.01%未満であることが特に好ましい。

【0033】フローボタン径:ガラス粉末4gを直径1 2.7mmの円柱状に加圧成形したものを試料とし、こ れを560℃に10分間保持した。この加熱処理後の試 料の直径を測定した。この直径は12mm以上であるこ とが好ましく、14mm以上であることがより好まし い。なお、例14のガラスの粉末は前記加熱処理によっ ては焼結せず、フローボタン径を測定できなかった。

【0034】フローボタン外観:フローボタン径の測定 によって得られた前記加熱処理後の試料の外観を観察し た。光沢があることが好ましい。光沢があるものを〇、 不透明であり光沢がないものを×、でそれぞれ示した。

【0035】フローボタン着色性:フローボタン径の測 定によって得られた前記加熱処理後の試料の着色の程度 を観察した。無色またはほとんど無色のものを○、少し 着色が認められるものを△、でそれぞれ示した。

[0036]

【表1】

	911	例2	<i>9</i> 43	Ø14	6915	6 16	647
SiO ₂	13. 0	10.0	10.5	11.0	11.1	11.0	12. 0
B ₂ O ₃	24.0	23. 0	24. 2	24.0	22. 1	24.0	23. 0
Zn0	32. 0	48.0	41.1	48. 0	40. 2	42.0	44.0
Bi,0,	15. 0	14.0	8. 4	12. 0	10. 7	7.0	7.0
Na ₂ O		2.0	8. 4		3. 2	5.0	5.0
K_0	7.0		2. 1	4.0	2.8	4.0	3.0
MgO					6.0		
Ca0			4. 2				
Sr0	8.0					6.0	6.0
Ba0					2. 1		
Al _z O ₃			ŀ		1.3		
Zr0,		2.0					
SnO ₂	1.0	1.0	0. 5	1.0	0.4	1.0	
CeO ₂			0. 5				
т	428	438	424	440	450	424	434
Т,	536	548	535	554	545	552	544
т.	80	758	œ	686	643	709	676
а	97	78	95	80	88	91	91
Qd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
D_	17	14	18	14	14	15	15
外額	0	0	0	0	0	0	0
着色	0	0	0	0	0	0	Δ

[0037] [表2]

10

9

		_		,	,		
	Ø18	949	例10	6411	9112	<i>9</i> 413	例14
SiO,	4.0	10.0	12. 1	14. 0	18. 4	13.0	3.0
B ₂ 0,	33. 0	23.0	23.8	23. 0	21.4	26. 1	35. 0
Zn0	38. 0	39. 0	43. 3	44. 0	38. 8	47.8	36. 0
Bi ₂ O ₃	8. 0	8. 0	3.8	3. 0	2.0		5. 0
Li ₂ 0		1.0				4.4	
Na ₂ O	3.0	7. 0	3. 5	9. 0	8.2	4.4	
K _z O	2. 0	2.0	3. 2	1.0	7.1	4.3	
MgO			6. 4				
Ca0	12. 0	4.0		6. 0			21.0
Ba0			2. 3		4. 1		
A1 ₂ O ₃		5.0	1.4				
SnO ₂		0. 5	0.3				
CeO ₂		0.5					
т.	447	441	470	443	419	437	498
т.	551	548	563	557	546	542	599
T,	634	666	722	751	761	600	694
a	88	88	79	84	106	78	79
Q _d	<0.01	<0.01	0.02	<0. 01	<0.01	0.02	<0.01
D	14	15	12	14	17	12	
外観	0	0	0	0	0	×	_
着色	Δ	0	0	0	0	0	Δ

【0038】次に、例5のガラスの粉末(平均粒径3. 5 μm)、アルミナの粉末(平均粒径1μm)およびチ タニア粉末(平均粒径0.5μm)を体積比74:2 1:5で混合したガラスフリット100gと、αーテル ピネオールにエチルセルロースを溶解した有機ビヒクル スペーストを用いたPDPの隔壁形成を以下のようにし

【0039】ソーダライムシリカガラス基板に前記ガラ スペーストをブレードコートし、120℃で30分間乾 燥して厚さ200μmの層を形成した。この層の上にド ライフィルムレジスト(東京応化工業社製 BF-60 3)をラミネートし、隔壁パターンの露光マスクをセッ トして、250mJ/cm'で露光した。これを濃度3 g/Lの炭酸ナトリウム水溶液で現像し、次に、研磨剤 (不二製作所社製 S4#600)を噴出圧力0.2M*40

*Paで吹き付けるサンドブラストにより切削した。切削 後、残ったドライフィルムを10g/Lの水酸化ナトリ ウム水溶液で剥離した。

【0040】次に、570°Cで10分間焼成し隔壁を形 成した。隔壁が形成されたガラス基板を切断し、隔壁断 25 g とを混練しガラスペーストを作製した。このガラ 30 面を電子顕微鏡で観察した。断面には大きさが3μm以 上の空隙は認められず、隔壁は緻密であった。また、隔 壁形状も良好であった。

[0041]

【発明の効果】本発明のガラスを用いることにより、P DP、VFD、等における封着、被覆、隔壁形成、等に 使用できる無色または低着色の焼成物が得られる。ま た、本発明のガラスフリットを用いることにより、PD P、VFD、等における封着、被覆、隔壁形成を、色調 の自由度を維持しつつ行える。

フロントページの続き

(72)発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4G062 AA09 BB05 DA03 DA04 DB01
DB02 DB03 DC04 DC05 DD01
DE04 DE05 DF01 EA01 EA02
EA03 EA04 EB01 EB02 EB03
EB04 EC01 EC02 EC03 EC04
ED01 ED02 ED03 ED04 EE01
EE02 EE03 EE04 EF01 EF02
EF03 EF04 EG01 EG02 EG03
EG04 FA01 FB01 FC01 FC02
FC03 FD01 FE01 FE02 FE03
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 FL02 FL03 GA03 GA04
GB01 CC01 GD01 GE01 HH01
HH03 HH05 HH07 HH09 HH11

HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM08

MM31 NN32